

Innovatieve techniek tegen betoncorrosie in rioleringen

Biologische verwijdering van sulfide

Bart De Gusseme ¹, Peter De Schryver ¹, Kim Verbeken ², Pascal Boeckx ³,
Willy Verstraete ¹, Nico Boon ¹

¹ Laboratory of Microbial Ecology and Technology (LabMET), Ghent University,
Coupure Links 653, B-9000 Gent, Belgium;

² Department of Metallurgy and Materials Science, Ghent University, Technologiepark
903, B-9052 Gent, Belgium;

³ Laboratory of Applied Physical Chemistry (ISOFS), Ghent University, Coupure Links
653, B-9000 Gent, Belgium

e-mail: Bart.DeGusseme@UGent.be

Trefwoorden: biogene zwavelzuuraantasting; sulfide-oxidatie; nitraatreductie; biozwavel; rioolwater

De emissie van waterstofsulfide naar de atmosfeer van rioleringsystemen impliceert niet alleen geurhinder en mogelijke gezondheidsrisico's maar werkt eveneens de biologische productie van zwavelzuur in de hand. Op het binnenoppervlak van betonnen rioleringen kan de activiteit van zwaveloxiderende bacteriën leiden tot ernstige corrosie met belangrijke praktische en economische implicaties tot gevolg. De bestaande fysicochemische beschermende maatregelen zijn bovendien meestal kost- en energieintensief. Daarom werd in deze studie gestreefd naar een brongerichte oplossing waarbij de biologische sulfideverwijdering uit de waterfase door een specifiek consortium werd beoogd.

In een eerste fase werd een microbieel consortium van nitraatreducerende, sulfide-oxiderende bacteriën geselecteerd en opgekweekt in een riool-simulatiemodel. In het zuurstofarme doorstroomreactorvat was het consortium in staat tot een sulfideverwijdering van 99 procent in afwezigheid van zuurstof. Het sulfide werd hoofdzakelijk (voor tachtig procent) geoxideerd tot elementair zwavel, dat onder meer kon worden opgemaakt uit het voorkomen van typische witte vlokstructuren en elementanalyse met behulp van energie-dispersieve X-stralen detectie. De overige twintig procent resulteerde in een beperkte sulfaatvorming.

In een tweede fase werd op laboschaal onderzocht of deze bacteriën konden worden ingezet als bioaugmentatietechniek in rioleringen. In synthetisch rioolwater was het consortium in staat tot een snelle sulfideverwijdering tijdens de eerste uren na inoculatie (52 mg S²⁻-S/g bacteriële cel · u). Bovendien bleek additie van de elektronenacceptor nitraat niet noodzakelijk. Vergelijkbare resultaten werden vastgesteld na inoculatie in reëel rioolwater, wat perspectieven biedt voor het gebruik van deze biologische methode om het sulfideprobleem in rioleringsystemen te reduceren.

Na verder onderzoek kan de implementatie van deze duurzame oplossing de levensduur van betonnen en metalen constructies in de riolering aanzienlijk verlengen en de vervangingskosten sterk reduceren.

Victor Hugo beschreef in "Les Misérables" levendig de riolen van Parijs als 'een sarcofaag waar verstikking zijn klauwen toont in het vuil en je bij de keel grijpt...'. Grote boosdoener is het gevaarlijke en toxische gas waterstofsulfide, geproduceerd in het zuurstofarme rioolwater. Omzetting van het gas in zwavelzuur veroorzaakt ernstige betoncorro-

sie van de rioolbuizen. Bieden geschikte bacteriën een biologische oplossing?

In onze streken wordt het afvalwater opgevangen en getransporteerd via betonnen rioleringen. Het riolering brengt het afvalwater in de meeste gevallen naar de rioolwaterzuiveringsinstallaties. Dit

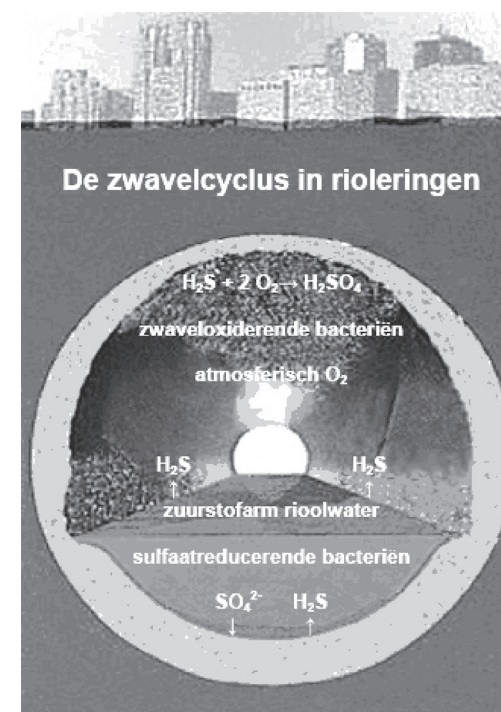


Figuur 1a: Gecorrodeerde rioolbuis (Bron: Kuwait Institute for Scientific Research).



Figuur 1b: Betoncorrosie aan het oppervlak van een rioolbuis (Bron: Aalborg University).

rioleringsnet genereert heel wat praktische problemen. Denk maar aan de talloze wegomleidingen veroorzaakt door infrastructuurwerken aan het stelsel. De oorzaak ligt doorgaans bij verregaande betoncorrosie van de rioolbuizen (Figuur 1).



Figuur 2: Schematische voorstelling van de zwavelcyclus in rioleringen.

Aan de basis ligt de productie van waterstofsulfide (H₂S) door sulfaatreducerende bacteriën in het zuurstofarme rioolwater (Figuur 2). De emissie van het gas naar de atmosfeer van riolerings-systemen impliceert geurhinder (de typische geur van rotte eieren) en mogelijke gezondheidsrisico's. Blootstelling aan te hoge concentraties is een vaak optredende oorzaak van plotse overlijdens bij rioolwerkers (zestien doden tijdens het voorbije decennium in de VS). Waterstofsulfide werkt eveneens de biologische productie van zwavelzuur (H₂SO₄) door zwaveloxiderende bacteriën in de hand. Op het binnenoppervlak van betonnen rioleringen kan de activiteit van deze micro-organismen leiden tot ernstige corrosie [1].

Dit heeft belangrijke economische en maatschappelijke implicaties tot gevolg. Als oplossingen zijn er enerzijds chemische beschermende maatregelen beschikbaar die zijn toegesneden op de afname van de sulfidevorming en anderzijds methoden die zich toespitsten op de inperking van de biologische zwavelzuurproductie en verhoging van de betonresistentie. De nadelen van deze methoden zijn echter dat ze doorgaans kosten- en energieintensief zijn [2]. Hoog tijd dus om alternatieven te zoeken.

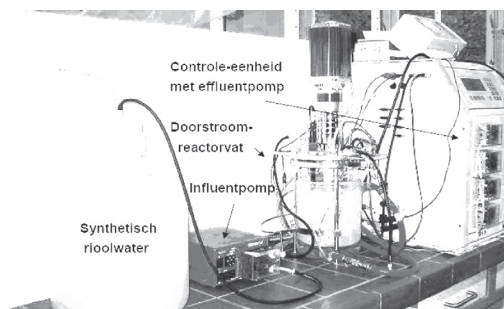
Sulfideprobleem in rioleringen

Tijdens het transport van het rioolwater treden fasen op van trage doorstroming. Door de biologische afbraak van organische stoffen, opgelost

in het afvalwater, wordt alle zuurstof verbruikt. Wanneer dergelijke zuurstofarme condities optreden in het rioolwater worden sulfaat (SO_4^{2-}) en andere zwavelhoudende componenten door sulfaatreducerende bacteriën omgezet tot waterstofsulfide. In de vloeibare fase komt waterstofsulfide voornamelijk voor in twee vormen, afhankelijk van de pH: H_2S en HS^- . Enkel het opgeloste H_2S kan vanuit de vloeibare fase vervluchtigen naar de gasfase (dit is de atmosfeer van de rioleringen). Zuurstofloze condities treden typisch op na transport in persleidingen aangezien er geen herbeluchting plaatsvindt. Aan het uiteinde van deze persleidingen, waar de riolering terug een grotere diameter heeft (bijvoorbeeld ter hoogte van een mangat), heerst er een grote turbulentie waardoor emissie van H_2S wordt bevorderd [3].

Betoncorrosie

Indien een riolering onvoldoende wordt geventileerd, stapelt het H_2S gas zich op in de atmosfeer. Dit gas kan binnendringen in de poriën van het beton oppervlak of gesorbeerd worden in de biofilm op de binnenwand van de rioolbuis boven de waterlijn. Door de grotere beschikbaarheid van zuurstof wordt het sulfide er omgezet tot elementair zwavel. Dat is op zijn beurt een substraat voor de zwaveloxiderende bacteriën die het oxideren tot zwavelzuur. Het geproduceerde zwavelzuur kan rechtstreeks reageren met de calciumsilicaathydraten in het beton. Bovendien reageert het geproduceerde zwavelzuur met calciumhydroxide. Beide reacties resulteren in de vorming van gips.



Figuur 3: Het riool-simulatiemodel voor de studie en aanrijking van sulfide-oxiderende bacteriën aan het Laboratorium voor Microbiële Ecologie en Technologie (LabMET).

Dit gips is waar te nemen op gecorrodeerde oppervlakken als een witte neerslag. In een volgende reactie kan dit gips verder reageren met calciumaluminaathydraat tot ettringiet. Gips en ettringiet vertegenwoordigen een groter volume dan de initiële componenten, waardoor scheurtjes in het beton ontstaan [4]. De stroming van het rioolwater kan het gedegradeerde materiaal verder verwijderen, wat het corrosieproces nog versnelt.

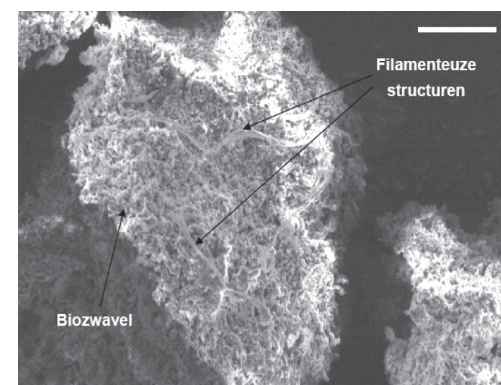
Omvang van het probleem

Betoncorrosie door biologische zwavelzuurproductie is een wereldwijd probleem en heeft een omvangrijke economische impact. Zo is ongeveer tien procent van de riolering in Los Angeles County zwaar beschadigd door zwavelzuurcorrosie [5]. Om deze rioolbuizen te herstellen, is naar schatting 400 miljoen euro nodig. Het herstel van het totale beschadigde deel van het rioleringsnetwerk in Duitsland wordt geschat op 100 miljard euro [6]. In Vlaanderen wordt de jaarlijkse kost van de corrosie door biologische zwavelzuurproductie op 5 miljoen euro geraamd. Een duidelijk beeld van het probleem in Vlaanderen bestaat echter niet, maar de totale kost wordt op meerdere euro's per inwonerequivalent (IE) per jaar geschat. Vergelijking van dit bedrag met de totale kostprijs voor afvalwaterbehandeling (ongeveer 20 euro/IE.jaar), toont de maatschappelijke relevantie van deze problematiek aan.

Rioleringen worden verondersteld vijftig tot tachtig jaar in dienst te zijn. In het Ohmuta station in Japan werd echter een corrosiesnelheid vastgesteld van 4,3 tot 4,7 mm per jaar in de rioolbuizen [7]. Aan een dergelijke snelheid kunnen rioolbuizen, die gemiddeld 88 mm dik zijn, slechts twintig jaar dienst doen.

Beschermende maatregelen

Om het corrosieprobleem te bestrijden werden tal van beschermende maatregelen ontwikkeld [2]. Enerzijds tracht men de sulfideproductie te verminderen door het inhiberen van de sulfaatreducerende bacteriën door middel van biociden, ozon of injectie van zuurstof om de zuurstofarme omstandigheden te vermijden. Anderzijds bestaan er ook curatieve maatregelen gericht tegen de emissie van het sulfide, éénmaal het in de water-



Figuur 4: Elektronenmicroscopische opname van de witte vlokstructuren uit het riool-simulatiemodel. De foto toont de poreuze structuur van het biozwavel en de filamentaire structuren. De schaal staat voor een afmeting van 50 µm.

fase aanwezig is. Voorbeelden zijn het gebruik van chemische oxidanten of het neerslaan van het sulfide met ijzerzouten. Eens het gas in de atmosfeer van de riolering aanwezig is, kunnen technieken als bioscrubbers en biofilters soelaas bieden. Ten slotte

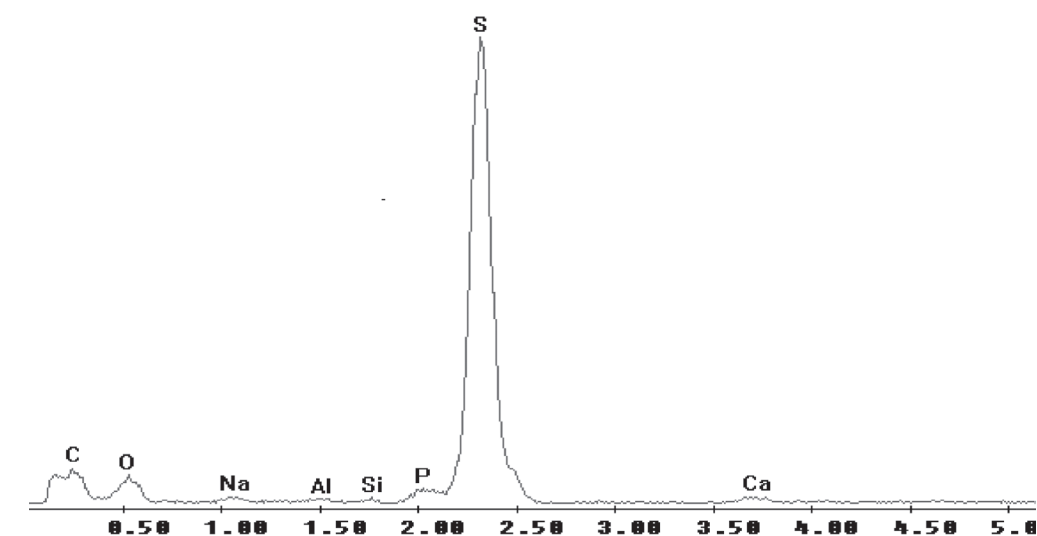
kan de ontwikkeling van nieuwe betonmengsels en beschermende deklagen de betonresistentie verhogen.

Nood aan duurzaam en goedkoper alternatief

Bovenstaande beschermingsmethoden vereisen echter veel energie en zijn duur. Zo ligt de kostprijs van rioolbuizen met speciale deklagen gemiddeld twee tot driemaal hoger ligt dan die van rioolbuizen zonder deklagen. Bovendien kunnen technieken zoals het gebruik van ozon en chloor tot carcinogene en mutagene reactieproducten leiden. Biologische technieken kunnen hiervoor een duurzaam en goedkoper alternatief bieden.

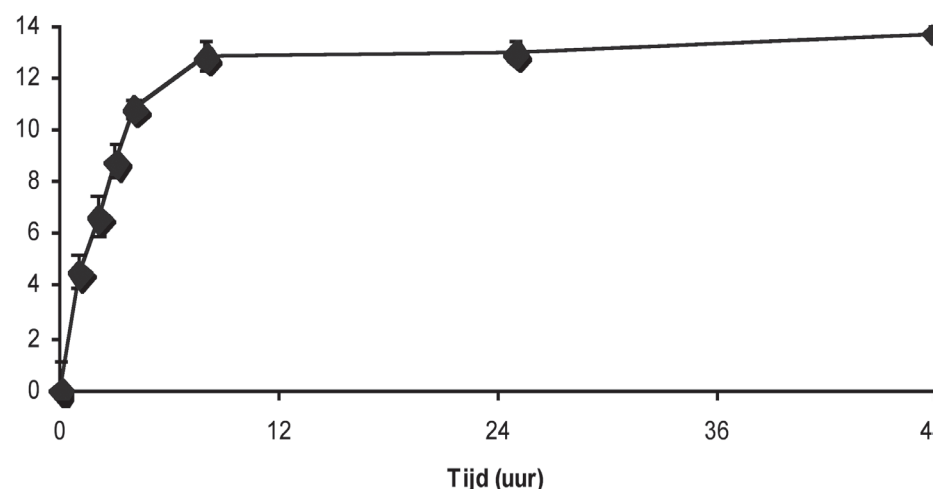
Biologische verwijdering

Biologische processen hebben het voordeel dat ze kunnen worden aangewend bij atmosferische druk en lage temperaturen, zonder de nood aan extra (dure) chemicaliën en katalysatoren. Bovendien halen biologische methoden hoge verwijderingsefficiënties, zelfs bij lage sulfideconcentraties, en kunnen ze worden aangewend bij lage debieten [8].



Figuur 5: X-stralen spectrum van de witte vlokstructuren uit het riool-simulatiemodel. De X-as toont de energie in keV en de Y-as (niet weergegeven) geeft de hoeveelheid weer als tellen per seconde, wat toelaat de aanwezige elementen te kwantificeren. Merk de grote zwavelpiek op.

Sulfideverwijdering
(mg sulfide / L)



Figuur 6: Cumulatief verloop van de sulfideverwijdering in het synthetisch rioolwater in functie van de tijd. Opvallend is de grote verwijderingssnelheid gedurende de eerste uren van de bioaugmentatietest.

Zo blijkt de additie van nitraat bijzonder effectief. Dit bevordert immers de groei van nitraatreducerende, sulfide-oxiderende bacteriën. Deze organismen halen hun energie om te groeien uit de omzetting van nitraat in stikstofgas (denitrificatie) en tegelijkertijd verwijderen ze sulfide door omzetting tot zwavel of sulfaat. De selectie en aanrijking van specifieke bacteriën kan in dit opzicht een innovatieve methode bieden voor het sulfideprobleem in rioleringen.

Door het gebruik van deze bacteriën kan het sulfide immers in de waterfase worden verwijderd, wat dus het probleem van betoncorrosie aan de bron kan oplossen [9]. Hierbij ligt de uitdaging in het ontwikkelen van een bioaugmentatietechniek waarbij zwaveloxiderende bacteriën waterstofsulfide verwijderen in een matrix rijk aan organisch materiaal. Uit economisch opzicht dienen excessieve kosten ten gevolge van nitraatadditie te worden vermeden.

Opkweek van geschikte bacteriën

De selectie en opkweek van geschikte zwaveloxiderende bacteriën gebeurde in een riool-simulatiemodel (Figuur 3). In een zuurstofarm doorstroom-

reactorvat werd continu synthetisch rioolwater toegevoegd waaraan sulfide, nitraat en organisch materiaal (acetaat als koolstofbron) werden gedoseerd.

De additie van nitraat was gelimiteerd tot stoichiometrische hoeveelheden die enkel de oxidatie van sulfide tot elementair zwavel (S) toelaten [10]. Onder dit regime groeiden specifieke bacteriën in de reactor die in staat waren tot een sulfideverwijdering van 99 procent. Hierbij werd het sulfide omgezet tot witte vlokstructuren. De vlokken werden onderzocht met behulp van scanning elektronmicroscopie (Figuur 4).

Deze techniek laat vergrotingen tot 100.000 maal toe met een resolutie in de orde van een nanometer. Uit de opnamen kwam de poreuze structuur van de vlokken duidelijk naar voor. Diepgaander onderzoek naar de samenstelling van de vlokken met behulp een energie-dispersieve X-stralen detector wees uit dat de vlokken in hoofdzaak uit elementair zwavel waren samengesteld (Figuur 5).

Deze biologische productie van biozwavel is heel belangrijk aangezien op deze manier geen verder

sulfaat wordt gevormd. Dit zou immers opnieuw de zwavelcyclus kunnen voeden en verdere sulfidevorming tot gevolg kunnen hebben. In het geval van de bacteriën in deze studie wordt het sulfide echter omgezet tot het neutrale biozwavel. Biologisch geproduceerd zwavel heeft bovendien andere eigenschappen dan chemisch zwavel. De biozwavelvlokken kunnen door sedimentatie gemakkelijk worden afgescheiden en hebben het grote voordeel dat ze voor bepaalde toepassingen kunnen worden hergebruikt.

Zo is het biozwavel door zijn kleine partikelgrootte en hydrofiel en poreus oppervlak voordeliger dan chemisch zwavelpoeder bij toepassingen als meststof en in het proces van bioleaching van ertsen [11]. Bovendien kan biozwavel ook worden toegepast om de sulfideverwijdering uit een industriële gasstroom te bevorderen [12].

Bioaugmentatie

De vraag stelde zich of deze bacteriën kunnen worden ingezet als bioaugmentatietechniek in rioleringen. Dit werd op laboschaal onderzocht in synthetisch rioolwater (25 mg sulfide per L). Uit de experimenten bleek dat de bacteriën in deze gesimuleerde omstandigheden in staat waren tot een verwijderingssnelheid (52 mg sulfide per gram bacteriële cel per uur) die hoger ligt dan wat tot op heden werd beschreven in de literatuur [10,13].

Opvallend hierbij was dat de sulfideverwijdering vooral gedurende de eerste uren na inoculatie optrad (Figuur 6), wat mogelijkheden biedt voor praktijktoepassingen in rioleringsystemen met een korte hydraulische retentietijd. De praktische implicaties van deze verwijderingssnelheid werden onderzocht aan de hand van het WATS-model. Dit model is ontwikkeld aan de universiteit van Aalborg (Denemarken) en staat voor Wastewater Aerobic/anaerobic Transformations in Sewers [3]. Simulaties vertrekkende van een sulfideconcentratie van 25 mg sulfide per L rioolwater, toonden een afname van de gasemissiesnelheid naar de rioleringsatmosfeer aan van 44 procent. Een bron-gerichte biologische aanpak van het corrosieprobleem in rioleringsystemen behoort dus zeker tot de mogelijkheden in de toekomst.

De bioaugmentatietechniek heeft het voordeel dat de sulfideverwijdering plaatsvindt onder nitraat-

gelimiteerde omstandigheden. Op die manier kan de kost aan dosering van nitraat (1,22 euro per kg nitraatstikstof) ernstig worden ingeperkt. Dit gegeven maakt van deze biologische sulfideverwijderingsmethode een kostenefficiënt alternatief voor de bestaande chemische technieken.

Wat in reëel rioolwater?

Om de biopotentie van de bacteriën in reëel rioolwater te onderzoeken werd rioolwater gebruikt afkomstig van de inlaat van de rioolwaterzuiveringsinstallatie Ossemeersen (Aquafin, Gent). Ook in dit rioolwater bleken de bacteriën in staat te zijn tot een snelle en significante verwijdering van sulfide. Bovendien was additie van nitraat geen vereiste. De aangekweekte biomassa bevatte aan zich een voorraad aan geoxideerd materiaal zodat het waterstofsulfide tot biozwavel kon omzetten. Doseran van nitraat kan bijgevolg aanzienlijk worden ingeperkt.

Dit is van groot belang voor de praktijk, omdat nitraat in het rioolwater heterotrofe denitrificatie in de hand kan werken, wat een afname van de organische belasting van het afvalwater veroorzaakt. Dat laatste kan de vlotte werking belemmeren van een biologische waterzuivering. Voor het actief slib in een dergelijke waterzuivering is voldoende organisch materiaal immers noodzakelijk voor hun onderhoud en groei en zij benutten deze substraten voor heterotrofe verwijdering van nutriënten (o.a. denitrificatie).

Bovendien is nitraatadditie aan het milieu een heikel punt wegens het nitraatprobleem in Vlaanderen. In dit opzicht kan het gebruik van deze bioaugmentatietechniek een elegante methode bieden die publiek acceptabel is.

Conclusies

Dit onderzoek gaf aanleiding tot inzicht in een alternatieve vorm van sulfideverwijdering, waarbij sulfide wordt omgezet tot biozwavel in zuurstofarme omstandigheden met een minimum aan nitraatadditie. De snelheid waarmee deze conversie plaatsvindt en de resultaten uit experimenten in reëel rioolwater bieden perspectieven voor het gebruik van bacteriën als biologische methode om het sulfideprobleem in rioleringsystemen in te perken.

Biozwavel kan door primaire sedimentatie gemak-

kelijk worden afgescheiden in de waterzuiveringsinstallaties en zal dus de zwavelcyclus niet verder voeden. De opportuniteiten tot het hergebruik van biozwavel laten uitschijnen dat deze techniek duurzaam en economisch voordelig is.

De implementatie van deze biologische oplossing kan de levensduur van betonnen en metalen constructies in het rioleringsstelsel aanzienlijk verlengen en de vervangingskosten sterk reduceren. Deze kostenreductie kan een belangrijke stimulans vormen voor het gebruik van deze verwijderingsmethode in de toekomst. ■

Referenties

1. Parker C. D., The corrosion of concrete: 1. The isolation of a species of bacterium associated with the corrosion of concrete exposed to atmospheres containing hydrogen sulphide, *Australian Journal of Experimental Biology & Medical Science*, 23 (1945), 81-90.
2. Zhang L., De Schryver P., De Gussemé B. et al., Chemical and biological technologies for hydrogen sulfide emission control in sewer systems: a review, *Water Research* (2008), 42, 1-12.
3. Hvitved-Jacobsen T. et al., An integrated aerobic/anaerobic approach for prediction of sulphide formation in sewers, *Water Science & Technology*, 41 (2000), 107-115.
4. Mori T. et al., Interactions of nutrients, moisture and pH on microbial corrosion of concrete sewer pipes, *Water Research*, 26 (1992), 29-37.
5. Sydney R. et al., Control concrete sewer corrosion via the crown spray process, *Water Environmental Research*, 68 (1996), 338-347.
6. Kaempfer W. et al., Polymer modified mortar with high resistance to acid and to corrosion by biogenous sulfuric acid, *Proceedings of the IXth ICPIG Congress, Bologna (1998), Italië*, 681-687.
7. Mori T. et al., Microbial corrosion of concrete sewer pipes, H₂S production from sediments and determination of corrosion rate, *Water Science & Technology*, 23 (1991), 1275-1282.
8. Henshaw P. F. et al., Biological conversion of hydrogen sulphide to elemental sulphur in a fixed-film continuous flow photo-reactor, *Water Research*, 35 (2001), 3605-3610.
9. De Gussemé B. et al., Nitrate-reducing, sulfide-oxidizing bacteria as microbial oxidants for rapid biological sulfide removal. *FEMS Microbiology Ecology* (ingestuurd).
10. Gaddekar S. et al., Batch and continuous biooxidation of sulphide by *Thiomicrospira* sp. CVO: Reaction kinetics and stoichiometry, *Water Research*, 40 (2006), 2436-2446.
11. Kleinjan W. E. et al., Biologically produced sulfur, *Elemental Sulfur & Sulfur-Rich Compounds I*, 230 (2003), 167-187.
12. Kleinjan W. E. et al., Effect of biologically produced sulfur on gas absorption in a biotechnological hydrogen sulfide removal process, *Biotechnology & Bioengineering*, 94 (2006), 633-644.
13. Cardoso R. B. et al., Sulfide oxidation under chemolithoautotrophic denitrifying conditions. *Biotechnology & Bioengineering*, 95 (2006), 1148-1157.

Dank

Dit onderzoek werd gesteund door het Ministerie van de Vlaamse Gemeenschap, bestuur Wetenschappelijk Onderzoek (G.O.A. 1205073, 2003-2008). Bart De Gussemé wordt momenteel financieel ondersteund door het Fonds voor Wetenschappelijk Onderzoek - Vlaanderen (Aspirant).